

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
8. DEZEMBER 1942

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 728931
KLASSE 22e GRUPPE 7 02

161934 IVd/22e

**Dr. Berthold Bienert in Leverkusen-I. G. Werk
und Dr. Hermann Thielert in Köln-Merheim**

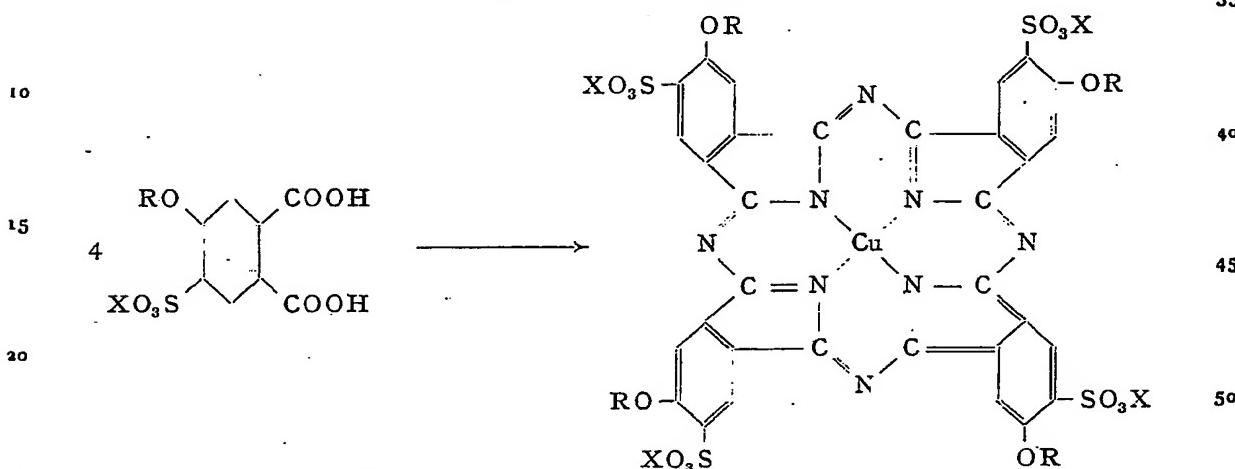
sind als Erfinder genannt worden.

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main

Patentiert im Deutschen Reich vom 15. Juli 1938 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 5. November 1942

Es wurde gefunden, daß man Farbstoffe der Phthalocyaninreihe von grünem Farnton erhält, wenn man 4-Sulfophthalsäuren, welche in 5-Stellung durch Äthergruppen substituiert sind, oder solche Derivate der genannten Sulfosäuren, die durch Einwirkungen von

Ammoniak oder Ammoniak abgebenden Mitteln auf die Carboxylgruppen aus diesen Sulfosäuren entstehen können, den zur Phthalocyaninbildung führenden üblichen Bedingungen, z. B. gemäß folgendem Reaktionsschema, unterwirft:

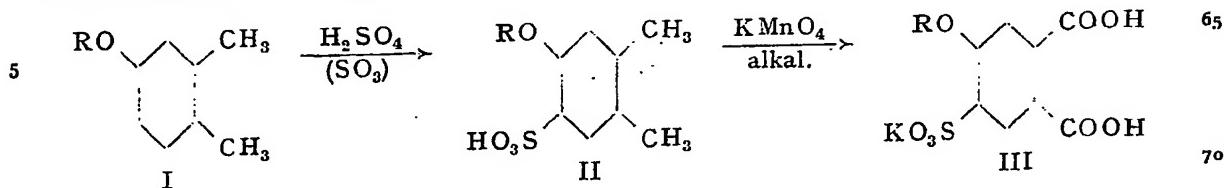


25 In diesen Formeln bedeutet:

R: z. B. CH_3 , C_2H_5 oder einen anderen aliphatischen oder aromatischen Rest;

X: H, NH₄ oder ein salzbildendes Metall-atom. 55
a) 金属陽子?

Die als Ausgangsmaterialien dienenden äthersubstituierten Sulfophthalsäuren sind technisch sehr leicht zugängliche Produkte, die man z. B. folgendermaßen erhalten kann:



- 10** Sie lassen sich leicht in Form der sauren Salze (III) abscheiden, welche für die Farbstoffschmelze unmittelbar eingesetzt werden können.

- 15 Es ist überraschend, daß die Ausgangsmaterialien der genannten Art trotz der Belastung mit Äthergruppen noch zur Phthalocyaninbildung befähigt sind und daß die Äthergruppen die Bedingungen einer Farbstoffschmelze aushalten, ohne daß z. B. beim Arbeiten mit Harnstoff Ersatz der Äthergruppe durch die NH_2 -Gruppe eintritt.

Die Herstellung von Phthalocyaninsulfonsäuren aus den sulfonierten Komponenten ist bereits bekannt. Die gemäß vorliegender Erfindung erhaltenen Farbstoffe sind wasserlösliche Verbindungen, die sich gegenüber den erwähnten bekannten Farbstoffen durch einen außerordentlich klaren, grüneren Farbton auszeichnen. Sie stellen infolge ihrer leichten Zugänglichkeit, ihrer überraschenden Affinität zu cellulosehaltigen Materialien und ihrer Verwendbarkeit als Lackfarbstoffe eine sehr wertvolle Bereicherung der Technik dar.

- 35 Man kann z. B. mit Hilfe dieser Farbstoffe substantive Baumwollfärbungen erhalten, welche bei vorzüglicher Lichtechtheit durch einen außerordentlich klaren Farbton gekennzeichnet sind, wie sie bisher überhaupt nicht

40 oder nur mit technisch schwierig zugänglichen Farbstoffen erreicht werden konnten. Die Farbstoffe lassen sich ferner in schwer lösliche Erdalkalosalze überführen und sind in dieser Form, z. B. für Tapetenfärbungen oder

45 graphische Zwecke, hervorragend brauchbar.

Weiterhin kann man aus den Ausgangsmaterialien der genannten Art in Verbindung mit anderen zur Phthalocyaninbildung befähigten Stoffen wertvolle Mischfarbstoffe erhalten.

Beispiel 1

5·5'·5''·5'''-tetramethoxykupferphthalocyanin - 4·4'·4''·4'''-tetrasulfonsaures Natrium:

- 55 53 Gewichtsteile Harnstoff werden geschmolzen und bei 150 bis 160° unter kräftigem Rühren allmählich mit 49,4 Gewichtsteilen des Kaliumsalzes der 5-Methoxy-
 60 4-sulfophthalsäure und anschließend mit 0,96 Gewichtsteilen Ammonmolybdat versetzt.

Hierauf trägt man bei derselben Temperatur ein Gemisch von 7,4 Gewichtsteilen kristallisiertem Kupferchlorid und 9,3 Gewichtsteilen Harnstoff ein. Man röhrt die Schmelze etwa 3 bis 4 Stunden bei 160 bis 165°, wobei man von Zeit zu Zeit insgesamt 26,7 Gewichtsteile Harnstoff nachträgt.

Nach beendeter Farbstoffbildung nimmt man die Schmelze in wenig Wasser auf, stellt mit Natronlauge schwach ätzalkalisch und scheidet nach dem Filtrieren den Farbstoff durch Zugabe von Kochsalz ab. Zur weiteren Reinigung kann man den Farbstoff nochmals aus verdünnter Salzsäure mit Kochsalz aussalzen. Man erhält einen in Wasser leicht mit leuchtend grüner Farbe löslichen Farbstoff, welcher gegen Säuren und Alkalien außerordentlich beständig ist. Er färbt Baumwolle in klaren, blaustrichiggrünen Tönen und gibt nach Überführung in die Erdalkalosalze klare, blaustrichiggrüne Tapetenfärbungen von sehr guter Lichtechtheit.

Beispiel 2

5 · 5' · 5'' · 5'''-tetraäethoxykupferphthalocyanin - 4 · 4' · 4'' · 4'''-tetralsulfonsaures Natrium

45 Gewichtsteile Harnstoff werden geschmolzen und bei 150 bis 160° unter kräftigem Rühren allmählich mit 30 Gewichtsteilen des Kalisalzes der 5-Äthoxy-4-sulfophthaläure und anschließend mit 0,6 Gewichtsteilen Ammonmolybdat versetzt. Hierauf trägt man bei derselben Temperatur eine Mischung von 3,9 Gewichtsteilen kristallisiertem Kupferrchlorid und 15 Gewichtsteilen Harnstoff ein und röhrt die Schmelze noch etwa 3 bis 4 Stunden bei 160 bis 165° weiter, wobei man von Zeit zu Zeit insgesamt 15 Gewichtsteile Harnstoff nachträgt.

Farbstoff nachträg.¹¹⁵
Man nimmt nach beendeter Farbstoffbildung die Schmelze in wenig Wasser auf, säuert mit Salzsäure an und scheidet den Farbstoff durch Zugabe von Kochsalz ab. Zur weiteren Reinigung kann man den Farbstoff in wenig Wasser lösen, mit Soda schwach alkalisch stellen, die Lösung filtrieren und im Filtrat den Farbstoff durch Zugabe von Kochsalz oder durch Versetzen mit Alkohol abscheiden.¹²⁰

Man erhält einen außerordentlich klaren, in Wasser leicht löslichen Farbstoff, welcher im Farbton noch etwas gelbstichiger grün ist als der nach Beispiel 1 erhaltene Farbstoff und gegenüber Baumwolle eine noch bessere Affinität aufweist.

In ähnlicher Weise lassen sich Farbstoffe, welche durch andere Äthergruppen substituiert sind, darstellen.

Ersetzt man in obigen Beispielen das Kupferchlorid durch andere Metallverbindungen, z. B. Nickelchlorid, Kobaltchlorid usw., so erhält man Farbstoffe, welche an Stelle des Kupfers ein anderes Metallatom als Zentralatom enthalten.

Beispiel 3

Darstellung eines Mischfarbstoffes

30 Gewichtsteile Harnstoff werden bei 150 bis 160° geschmolzen und unter Röhren allmählich mit 15 Gewichtsteilen des Kalisalzes der 5-Athoxy-4-sulfophthalsäure, 9,9 Gewichtsteilen 3·6-Dichlorphthalsäureanhydrid und 0,3 Gewichtsteilen Ammoniummolybdat versetzt. Hierauf fügt man ein Gemisch von 3,9 Gewichtsteilen kristallisiertem Kupferchlorid und 7,5 Gewichtsteilen Harnstoff zu und röhrt die Schmelze noch etwa 3 bis 4 Stunden bei 160 bis 165° weiter, wobei man von Zeit zu Zeit insgesamt 22,5 Gewichtsteile Harnstoff zusetzt.

Man arbeitet gemäß Beispiel 1 oder 2 auf und erhält nach dem Abtrennen eines geringen Teils eines unlöslichen Farbstoffes eine Sulfosäure, welche sich in Wasser mit grüner Farbe löst und deren Farbton gegenüber der in Beispiel 2 beschriebenen Verbindung etwas nach Blau verschoben ist.

Beispiel 4

Man löst 10 Gewichtsteile 5-Methoxy-4-sulfophthalsäure in wenig Wasser, macht mit Ammoniak alkalisch und dampft auf dem Wasserbade ein. Das erhaltene Ammoniumsalz trägt man unter Röhren bei 155 bis 160° in 15 Gewichtsteile Harnstoff ein, setzt 0,05 Gewichtsteile Ammoniummolybdat und 1,4 Gewichtsteile Kupferchlorid zu und erhitzt anschließend noch 4 Stunden auf 160 bis 165°, wobei man noch allmählich 6,4 Gewichtsteile Harnstoff zusetzt. Man erhält nach dem Aufarbeiten denselben Farbstoff wie nach Beispiel 1.

Beispiel 5

In eine Schmelze von 7,35 Gewichtsteilen Harnstoff röhrt man bei 160 bis 165° 6,58 Gewichtsteile 5-n-butoxy-4-sulfophthalsäures Kalium, 0,14 Gewichtsteile Ammoniummolybdat und 0,785 Gewichtsteile Kupferchlorid ein.

Man erhitzt dann etwa 3 Stunden auf 160

bis 165° und gibt noch allmählich 4,5 Gewichtsteile Harnstoff zu. Man erhält einen in Wasser leicht löslichen Farbstoff, welcher Baumwolle in klaren, grünen Tönen färbt. 65

Beispiel 6

Man schmilzt 13,2 Gewichtsteile Harnstoff und trägt bei 160 bis 165° unter Röhren 13,2 Gewichtsteile 5-phenoxy-4-sulfophthalsäures Kalium, 0,26 Gewichtsteile Ammoniummolybdat und 1,6 Gewichtsteile Kupferchlorid ein.

Unter zeitweiligem Zusatz von insgesamt 8,2 Gewichtsteilen Harnstoff erhitzt man noch 4 Stunden auf 160 bis 165°. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, setzt Natronlauge bis zur ätzalkalischen Reaktion zu und scheidet den Farbstoff bei 80 bis 90° durch Zugabe von Kochsalz ab. Zur vollständigen Entfernung des Kupfers kann man den Farbstoff nochmals in Wasser lösen und nach Zugabe von Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion bei 80 bis 90° mit Kochsalz aussalzen. Man erhält einen in Wasser leicht löslichen Farbstoff, welcher Baumwolle und Wolle in klaren blaustichiggrünen Tönen färbt und hervorragend als Lackfarbstoff geeignet ist. 85

Das 5-phenoxy-4-sulfophthalsäure Kalium ist nach bekannten Methoden gemäß folgendem Schema technisch sehr leicht zugänglich: Die bekannte 1,2-Dimethyl-5-brombenzol-4-sulfosäure (Kaliumsalz) wird mit Phenol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und einer geringen Menge eines Kupfersalzes auf etwa 240° erhitzt, wobei das Brom durch den Phenoxyrest ersetzt wird; anschließend werden die Methylgruppen durch Kaliumpermanganat zu Carboxylgruppen oxydiert. 100

Beispiel 7

In eine Schmelze von 57 Gewichtsteilen Harnstoff trägt man bei 160 bis 165° 25,8 Gewichtsteile 5-methoxy-4-sulfophthalsäures Kalium und 31,2 Gewichtsteile 4'-sulfodiphenyl-3,4-dicarbonsäures Kalium, 1,32 Gewichtsteile Ammoniummolybdat und anschließend 8,5 Gewichtsteile Kupferchlorid ein.

Man hält die Schmelze noch 4 Stunden auf 165°. Nach dem Erkalten löst man sie in Wasser und salzt nach dem Alkalischmachen mit Natronlauge den Farbstoff durch Zugabe von 20% Kochsalz aus. Anschließend löst man den Farbstoff noch zweimal aus Wasser unter Zugabe von 15% Kochsalz um. Man erhält einen Farbstoff, welcher Baumwolle in grünen Tönen färbt und in seiner Zusammensetzung etwa einer Dimethoxyverbindung entspricht. Einen analogen Mischfarbstoff erhält man, wenn man von 5-Athoxy-4-sulfophthalsäure ausgeht. 115

Beispiel 8

- 20 Gewichtsteile Harnstoff werden geschmolzen und unter Röhren bei 160 bis 165° mit 20 Gewichtsteilen 5-methoxy-4-sulfophthalsaurem Kalium, 0,4 Gewichtsteilen Ammoniummolybdat und 3,28 Gewichtsteilen Nickelchlorid versetzt. Man hält die Schmelze noch etwa 2 Stunden auf 160 bis 165°, wobei man noch 3,5 Gewichtsteile Harnstoff zugibt. Bei der Aufarbeitung gemäß Beispiel 1 erhält man einen in Nadeln kristallisierten Farbstoff, welcher etwas blauer und stumpfer gefärbt ist als die entsprechende Kupferverbindung. Mit Hydrosulfit und verdünnter Natronlauge erhält man eine rotstichigblaue Leucoverbindung.

Beispiel 9

- Ersetzt man in Beispiel 8 das Nickelchlorid durch 1,8 Gewichtsteile wasserfreies Kobalthlorid, so entsteht ein kobalthaltiger grünblauer Farbstoff, welcher mit olivebrauner Farbe verküpt.

Beispiel 10

- Ersetzt man in Beispiel 8 das Nickelchlorid durch 1,76 Gewichtsteile wasserfreies Eisen-

chlorür, so entsteht ein in verdünnten Alkalien mit gedeckt grüner Farbe lösliches Phthalocyanin, welches unter Bildung einer Anlagerungsverbindung in Pyridinwasser mit rein grüner Farbe löslich ist.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Phthalocyaninreihe aus Sulfophthalsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man 4-Sulfophthalsäuren, welche in 5-Stellung durch Alkyl- bzw. Arylathergruppen substituiert sind oder solche Verbindungen der genannten Sulfosäuren, welche durch Einwirkung von Ammoniak oder ammoniakabgebenden Mitteln auf die Carboxylgruppen aus diesen Sulfosäuren entstehen können, gegebenenfalls in Form ihrer Salze, den zur Phthalocyaninbildung geläufigen Bedingungen unterwirft, wobei zur Erzielung von Mischfarbstoffen noch andere zur Phthalocyaninbildung befähigte Verbindungen zugesetzt werden können, und daß man die erhältlichen Phthalocyaninsulfosäuren gegebenenfalls in ihre schwer löslichen Erdalkalimetallsalze überführt.